

COATING MATERIAL COMPOSITION AND COATED PRODUCT THEREWITH

Patent number: JP2002161238
Publication date: 2002-06-04
Inventor: TAMARU HIROSHI; TSUJIMOTO HIKARI; SHIBATA KEIJI
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD
Classification:
- **international:** C09D183/00; B05D5/00; B05D7/24; C09D5/14; C09D5/16;
- **european:**
Application number: JP20010047109 20010222
Priority number(s):

Abstract of JP2002161238

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain both a coating material composition capable of forming a coated cur having excellent water and alkali resistances while maintaining performances such as excellent antifouling p hydrophilicity, etc., equal to or higher than those of a conventional product and to obtain a coated product w coating material composition.

SOLUTION: This coating material composition comprises a silicone resin and an organic metal compound represented by $R_1mM(OR_2)n$ (M denotes at least one kind of metal selected from the group consisting of Ti and ZrAl; R₁ and R₂ denotes each the same or different kind of a monovalent organic group or a hydrogen atom; m and n are each 0 or a positive integer; and the sum thereof n+m is equal to the number of valence of the metal M); and a ZrOR₁m(OR₂)n (R₁ and R₂ denote each the same or different kind of a monovalent organic group or a hydrogen atom; n and m are each 0 or a positive integer; and the sum thereof n+m is 2). The coated product is provided with a cured film of the coating material composition.

100-443887-100

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Claim(s)]

[Claim 1] Silicone resin and general formula (1): $R_1 m M(OR_2)_n$ (here) M shows at least one sort of metals chosen from the group which consists of Ti, aluminum, Zr, and ZrAl, a univalent organic radical or a univalent hydrogen atom of a different kind with R_1 and R_2 is shown, and m is n and 0, or a positive integer. [same or] those totals -- $n+m$ -- the valence of said metal M -- being equal -- the coating-material constituent containing the organometallic compound expressed.

[Claim 2] The coating-material constituent according to claim 1 said R_1 and/or R_2 are a with a carbon numbers of three or more organic radical. [whose]

[Claim 3] The coating-material constituent according to claim 1 or 2 said whose organometallic compound is $Zr(C_5H_7O_2)_4$.

[Claim 4] The coating-material constituent according to claim 1 or 2 said whose organometallic compound is $Zr(OC_4H_9)_2(C_5H_7O_2)_2$.

[Claim 5] The coating-material constituent according to claim 1 or 2 said whose organometallic compound is $Ti(C_5H_7O_2)_4$.

[Claim 6] The coating-material constituent according to claim 1 or 2 said whose organometallic compound is $2(C_3H_7O)Ti(C_6H_9O_3)_2$.

[Claim 7] The coating-material constituent according to claim 1 or 2 said whose organometallic compound is aluminum $(C_5H_7O_2)_3$.

[Claim 8] The coating-material constituent according to claim 1 or 2 said whose organometallic compound is $Zr(OC_4H_9)(C_5H_7O_2)_2(C_6H_9O_3)$.

[Claim 9] The coating-material constituent according to claim 1 or 2 said whose organometallic compound is $Zr(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)$.

[Claim 10] The coating-material constituent containing silicone resin and the organometallic compound expressed with general formula (2): $ZrOR_1 m(OR_2)_n$ (a univalent organic radical or a univalent hydrogen atom of a different kind with R_1 and R_2 being shown, and m being n and 0, or a positive integer here those totals $n+m \geq 2$). [same or]

[Claim 11] The coating-material constituent according to claim 10 said whose organometallic compound is $ZrO(C_2H_3O_2)_2$.

[Claim 12] A coating-material constituent given in either to claims 1-11 which contain said organometallic compound 0.1 to 30% of the weight to the total solids of a coating-material constituent.

[Claim 13] A coating-material constituent given in either to claims 1-12 also containing an inorganic system filler.

[Claim 14] The coating-material constituent according to claim 13 said whose inorganic system filler is an optical semi-conductor.

[Claim 15] A coating-material constituent given in either to claims 1-14 which said silicone resin becomes from the hydrolyzate (part) of 4 organic-functions hydrolysis nature organosilane substantially.

[Claim 16] The paint article which equipped the front face of a base material with the paint layer which becomes either to claims 1-15 from the spreading hardening coat of the coating-material constituent of a publication.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the coating-material constituent which has the engine performance which was [alkali resistance / a water resisting property,] excellent, and its paint article.

[0002]

[Description of the Prior Art] By applying to a base material front face the coating which uses silicone resin as a principal component, and hardening it, forming the paint film which has antifouling property etc. is known, and it is applied to various base materials. Moreover, when the mixed silicone resin of four organic functions and three organic functions is used as a constituent of said silicone resin, it is also known that a water resisting property will improve in addition to antifouling property. Furthermore, silicone resin is used as a principal component, following various effectiveness can be expected in the paint film which applies the coating containing an optical semi-conductor, hardens, and is obtained, and it is applied to various base materials.

[0003] If the light (ultraviolet rays) of excitation wavelength (for example, 400nm) shines upon an optical semi-conductor, since the active oxygen which can carry out oxidative degradation of the organic substance will occur, the antibacterial effectiveness which prevent generating of the bacillus component represent by the deodorization effectiveness; Escherichia coli which decompose the offensive odor component represent by the self-cleaning effect; amine compound which decompose the carbon system dirt components (for example, the carbon fraction contain in the exhaust gas of an automobile, tar of tobacco, etc.) adhering to the front face into the ingredient which coated the coating containing an optical semi-conductor on the surface of the base material, and the aldehyde compound, and Staphylococcus aureus; an antifungal effect etc. be expect. Moreover, when ultraviolet rays hit the ingredient which coated the coating containing an optical semi-conductor on the surface of the base material, an optical semi-conductor is the photocatalyst operation, When the moisture adhering to the moisture or this ingredient front face in air is formed into a hydroxylation radical and this hydroxylation radical carries out decomposition removal of the organic substance which crawls water (the thing adhering to this ingredient front face, and thing contained all over this ingredient front

face), there is the hydrophilic (water wettability) improvement effectiveness that the contact angle of the water to this ingredient front face falls, and this ingredient front face becomes easy to get wet in water (familiarity). From this hydrophilic improvement effectiveness, the antifog effectiveness that neither glass nor a mirror can bloom cloudy with waterdrop easily is expected in an indoor member, and the antifouling effectiveness that adhering dirt is washed by storm sewage is expected in an outdoor member. Moreover, there is also an antistatic function by photocatalyst operation of an optical semi-conductor in the ingredient which coated the base material front face with the coating containing an optical semi-conductor, and the antifouling effectiveness is expected also by this function.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there were the following troubles in the above-mentioned conventional technique. When silicone resin mainly consists of 4 organic-functions silicone resin, or when an optical semi-conductor contains, since a paint film front face serves as a hydrophilic property, it is lacking in water, concordance, the cone opposite side, and a water resisting property, and softening of a paint film, exfoliation, etc. arise by the warm water trial of long duration etc., and, moreover, it has low alkali resistance. In the case of the mixed silicone resin in which silicone resin also contains 3 organic-functions silicone resin in addition to 4 organic-functions silicone resin, although a water resisting property improves, under a severe test condition and an environmental condition, depending on the case, softening of a paint film, exfoliation, etc. may arise similarly by the warm water trial of long duration etc., and an alkali-proof improvement is not found, either.

[0005] Then, the technical problem of this invention is to offer the coating-material constituent which can form the spreading hardening coat excellent also in a water resisting property and alkali resistance, and its paint article, maintaining the engine performance which was [hydrophilic property / the above-mentioned conventional technique, the antifouling property more than equivalent,] excellent.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, this invention person repeated various examination. Consequently, when blending the organometallic compound of the following specification with silicone resin, it checked in the experiment that a water resisting property could be raised without reducing antifouling property, a hydrophilic property, etc., and this invention was completed. The coating-material constituent concerning claim 1 of this invention Silicone resin and general formula (1): $R_1 m M(OR_2)_n$ (here) M shows at least one sort of metals chosen from the group which consists of Ti, aluminum, Zr, and ZrAl, a univalent organic radical or a univalent hydrogen atom of a different kind with R1 and R2 is shown, and m is n and 0, or a positive integer. [same or] those totals --

$n+m$ -- the valence of said metal M -- being equal -- the organometallic compound expressed is contained.

[0007] In the coating-material constituent which the coating-material constituent concerning claim 2 of this invention requires for claim 1 of above-mentioned this invention, said R1 and/or R2 are a with a carbon numbers of three or more organic radical. In the coating-material constituent which the coating-material constituent concerning claim 3 of this invention requires for claims 1 or 2 of above-mentioned this invention, said organometallic compound is Zr (C₅H₇O₂)₄. In the coating-material constituent which the coating-material constituent concerning claim 4 of this invention requires for claims 1 or 2 of above-mentioned this invention, said organometallic compound is Zr(OC₄H₉)₂(C five H₇O₂)₂.

[0008] In the coating-material constituent which the coating-material constituent concerning claim 5 of this invention requires for claims 1 or 2 of above-mentioned this invention, said organometallic compound is Ti (C₅H₇O₂)₄. In the coating-material constituent which the coating-material constituent concerning claim 6 of this invention requires for claims 1 or 2 of above-mentioned this invention, said organometallic compound is 2(C₃H₇O) Ti (C₆H₉O₃)₂. In the coating-material constituent which the coating-material constituent concerning claim 7 of this invention requires for claims 1 or 2 of above-mentioned this invention, said organometallic compound is aluminum (C₅H₇O₂)₃.

[0009] In the coating-material constituent which the coating-material constituent concerning claim 8 of this invention requires for claims 1 or 2 of above-mentioned this invention, said organometallic compound is Zr (OC₄H₉) (C₅H₇O₂)₂ (C₆H₉O₃). In the coating-material constituent which the coating-material constituent concerning claim 9 of this invention requires for claims 1 or 2 of above-mentioned this invention, said organometallic compound is Zr (OC₄H₉)₃ (C₅H₇O₂). The coating-material constituent concerning claim 10 of this invention contains silicone resin and the organometallic compound expressed with general formula (2):ZrOR₁ m(OR₂)_n (a univalent organic radical or a univalent hydrogen atom of a different kind with R₁ and R₂ being shown, and m being n and 0, or a positive integer here those totals $n+m$ 2). [same or]

[0010] In the coating-material constituent which the coating-material constituent concerning claim 11 of this invention requires for claim 10 of above-mentioned this invention, said organometallic compound is ZrO(C₂H₃O₂)₂. The coating-material constituent concerning claim 12 of this invention contains said organometallic compound 0.1 to 30% of the weight to the total solids of a coating-material constituent in the coating-material constituent concerning either to claims 1-11 of above-mentioned this invention. The coating-material constituent concerning claim 13 of this invention also contains an inorganic system filler in the coating-material constituent concerning either to claims 1-12 of above-mentioned this invention.

[0011] In the coating-material constituent which the coating-material constituent concerning claim 14 of this invention requires for claim 13 of above-mentioned this invention, said inorganic system filler is an optical semi-conductor. In the coating-material constituent which the coating-material constituent concerning claim 15 of this invention requires for either to claims 1-14 of above-mentioned this invention, said silicone resin consists of hydrolyzate (part) of 4 organic-functions hydrolysis nature organosilane substantially. In addition, "hydrolysis (part)" means "partial hydrolysis and/or hydrolysis" among this specification.

[0012] The paint article concerning claim 16 of this invention is equipped with the paint layer which consists of a spreading hardening coat of the coating-material constituent concerning either to claims 1-15 of above-mentioned this invention on the surface of a base material.

[0013]

[Embodiment of the Invention] The silicone resin which is one of the indispensable components of the coating-material constituent of this invention is a component which brings fog resistance, the antifouling property by storm sewage washing, etc. to this film by adding a surface hydrophilic property (water wettability) to the coating film while being used as binder resin and a film formation component. Especially silicone resin does not have the gestalt limited, for example, a solution-like thing or a dispersion-liquid-like thing is also available for it. Although especially silicone resin is not necessarily limited, it is hydrolyzate (part) of a hydrolysis nature organosilane expressed with general formula (3): $R_3Si(X)_4-p$ (it is here, and a permutation or an unsubstituted and univalent hydrocarbon group the same [R_3] or of a different kind is shown, a hydrolysis nature machine the same [X] or of a different kind is shown, and p is the integer of 0-3.), for example. In addition, as for silicone resin, in respect of a surface hydrophilic property etc., it is desirable substantially that p in the above-mentioned general formula (3) consists of hydrolyzate (part) of 4 organic-functions hydrolysis nature organosilane of 0. However, it is not limited to this, for example, in addition to the thing of four organic functions, the thing of three or less (preferably three organic functions) organic functions may be used together.

[0014] Although especially limitation will not be carried out if it is the inside of the above-mentioned general formula (3), a permutation the same [R_3] or of a different kind, or an unsubstituted and univalent hydrocarbon group, the univalent hydrocarbon group of carbon numbers 1-8 is suitable a permutation the same or of a different kind or unsubstituted. For example A methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, Alkyl groups, such as a PEPUCHIRU radical and an octyl radical; Cycloalkyl radical; 2-phenylethyl radicals, such as a cyclopentyl group and a cyclohexyl radical, Aralkyl radicals, such as 2-phenylpropyl radical and 3-phenylpropyl radical; A phenyl group, Aryl groups, such as a tolyl group; Alkenyl radical; chloro methyl groups, such as a vinyl group and

an allyl group, Halogenation hydrocarbon-group; gamma-acryloxypropyl radicals, such as gamma-chloropropyl radical, 3 and 3, and 3-trifluoro propyl group, Permutation hydrocarbon groups, such as gamma-methacryloxypropyl radical, gamma-glycidoxy propyl group, 3, 4-epoxycyclohexyl ethyl group, and gamma-mercapto propyl group, etc. can be illustrated. Also in these, the alkyl group and phenyl group of a composite ease or the ease of acquisition to the carbon numbers 1-4 are desirable. In addition, among alkyl groups, about three or more things, a carbon number may be a straight chain-like thing like n-propyl group and n-butyl, and may have branching like an isopropyl group, an isobutyl radical, and t-butyl.

[0015] Among said general formula (3), although especially limitation will not be carried out if it is a hydrolysis nature machine the same or of a different kind as X, an alkoxy group, an acetoxyl radical, an oxime radical, an ENOKISHI radical, the amino group, aminoxyl, an amide group, etc. are mentioned, for example. Also in these, since it is easy to prepare the ease and silicone resin of acquisition, an alkoxy group is desirable. Moreover, in case that whose R is the alkyl group of carbon numbers 1-8 applies and stiffens the coating-material constituent containing the ease of acquisition, the ease of preparing of silicone resin, and the silicone resin obtained also in an alkoxy group (OR radical; R alkyl group), it is desirable especially from points -- a condensation reaction tends to occur, consequently it is easy to become a hard paint film. As an example of the alkyl group of the above-mentioned carbon numbers 1-8, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, etc. are mentioned. Among the alkyl groups contained in an alkoxy group, about a with a carbon numbers of three or more thing, you may be a straight chain-like thing like n-propyl group and n-butyl, and may have branching like an isopropyl group, an isobutyl radical, and t-butyl.

[0016] As an example of said hydrolysis nature organosilane, Monod whose p in said general formula (3) is the integer of 0-3, G, a tree, the alkoxysilane of each functionality of tetrapod -, acetoxysilane, oxime silanes, hackberry gardenia fruit runs, amino silanes, friend NOKISHI silanes, and amide silanes are mentioned. Also in these, since it is easy to prepare the ease and silicone resin of acquisition, alkoxysilane is desirable. Moreover, in case the coating-material constituent containing the ease of acquisition, the ease of preparing of silicone resin, and the silicone resin obtained is applied and stiffened also in these alkoxysilane, especially the alkoxysilane whose R in [points -- a condensation reaction tends to occur, consequently it is easy to become a hard paint film -- to] an alkoxy group (OR radical; R alkyl group) is the alkyl group of the above-mentioned carbon numbers 1-8 is desirable.

[0017] Among alkoxysilane, especially as tetra-alkoxysilane of $p=0$ A tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, tetra-n-propoxysilane, Tetra-alkoxysilane, such as tetra-isopropoxysilane and tetra--t-butoxysilane (also in these) It can illustrate that a tetramethoxy silane and a

tetra-ethoxy silane are desirable etc. as organotrialkoxysilane of $p=1$ Methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, a methyl triisopropoxy silane, Phenyl trimethoxysilane, phenyl triethoxysilane, 3 and 3, 3-trifluoropropyl trimethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, etc. can be illustrated. Moreover, as a JIORUGANO dialkoxysilane of $p=2$, dimethyl dimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, diphenyl dimethoxysilane, diphenyl diethoxysilane, methylphenyl dimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl methyldimethoxysilane, etc. can be illustrated, and a trimethyl methoxy silane, a trimethyl ethoxy silane, trimethyl isopropoxysilane, a dimethyl isobutyl methoxy silane, etc. can be illustrated as Tori ORGANO alkoxysilane of $p=3$.

[0018] Furthermore, the organosilane compound generally called a silane coupling agent is also contained in alkoxysilane. Only one sort may be used for a hydrolysis nature organosilane, and it may use two or more sorts together. Silicone resin can be prepared by making it hydrolyze by carrying out initial-complement addition of the catalyst etc. for example, at a hydrolysis nature organosilane if needed [water and if needed] as a curing agent (part), and making it prepolymer-ize. although especially limitation is not carried out, if the mol equivalent ratio (H_2O/X) of water (H_2O) to the hydrolysis nature machine (X) which a hydrolysis nature organosilane has shows the amount of the water used in case a hydrolysis nature organosilane is hydrolyzed (part), for example -- desirable -- 0.3-5 -- more -- desirable -- 0.35-4 -- it is the range of 0.4-3.5 still more preferably. Since there is an inclination which the silicone range obtained gels for a short time when hydrolysis does not advance enough that the above-mentioned mol equivalent ratio is less than 0.3, but there is a possibility that a hardening coat may become weak and 5 is exceeded, there is a possibility that storage stability may fall.

[0019] Although especially limitation is not carried out as a catalyst used if needed in case a hydrolysis nature organosilane is hydrolyzed (part), a point to the acid catalyst which shortens the time amount concerning the production process of a coating-material constituent is desirable. as an acid catalyst, although especially limitation is not carried out, acid sol-like fillers, such as inorganic-acid; acidity colloidal silica, such as organic-acid; hydrochloric acids, such as an acetic acid, a chloroacetic acid, a citric acid, a benzoic acid, a dimethyl malonic acid, formic acid, a propionic acid, a glutaric acid, a glycolic acid, a maleic acid, a malonic acid, toluenesulfonic acid, and oxalic acid, a nitric acid, and a halogenation silane, and a titanium oxide sol, etc. mention it, for example -- having -- these -- one sort -- or two or more sorts can be used.

[0020] If needed, hydrolysis (part) of a hydrolysis nature organosilane may be warmed (it heats at 40-100 degrees C), and may be performed. Hydrolysis (part) of a hydrolysis nature organosilane may be performed by diluting a hydrolysis nature organosilane with a suitable solvent if needed. Although especially limitation is not carried out, as such a diluent solvent

(reaction solvent) for example Low-grade fatty alcohol, such as a methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, and isobutanol; Ethylene glycol, Ethylene glycol derivatives, such as ethylene glycol monobutyl ether and acetic-acid ethylene glycol monoethyl ether; A diethylene glycol, Diethylene-glycol derivative [, such as the diethylene-glycol monobutyl ether];; diacetone alcohol, etc. can be mentioned, and one sort or two sorts or more of things chosen from the group which consists of these can be used. It can use together with these hydrophilic organic solvents, and one sort, such as toluene, a xylene, a hexane, a heptane, ethyl acetate, butyl acetate, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and methylethyl ketoxime, or two sorts or more can be used.

[0021] Although especially the weight average molecular weight (Mw) of the silicone resin used by this invention is not limited, its range of 500-1000 is desirable at polystyrene conversion. The case of less than 500 has unstable silicone resin, or when larger than 1000, there is un-arranging [of the coating film being unable to maintain sufficient degree of hardness]. In addition to silicone resin, the coating-material constituent of this invention contains an organometallic compound as an indispensable component further. The organometallic compound used is expressed with said general formula (1) or general formula (2). The hydrophobicity by the organic radical being included with the effectiveness of raising the crosslinking density of a paint film or raising adhesion with a base material by use of this organometallic compound, and the alkali-proof and waterproof improvement effectiveness are acquired. Warm water-proof nature can be raised according to the compound effectiveness of such effectiveness over a long period of time [of a paint film].

[0022] M, R1, R2, n, and m are as above-mentioned among said general formula (1) showing an organometallic compound. In order to raise more the above-mentioned hydrophobicity and a water resisting property, it is desirable that R1 and/or R2 are with a carbon numbers of three or more organic radicals. The organic zirconium compound expressed with organoaluminium compound; general formula (14) and structure-expression (15) - (16) expressed with organic titanium compound; general formula (12) - (13) expressed with general formula (4) - (6), structure-expression (7), and general formula (8) - (11) shown below as an example of an organometallic compound, for example although especially limitation is not carried out; the organic JIRUKO aluminium compound expressed with a general formula (17) is mentioned.

[0023] General-formula (4): $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_m \text{m}_4(\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}))_m$ (m is the integer of 1-3)

General-formula (5): $\text{Ti}(\text{O}-\text{nC}_4\text{H}_9)_m \text{m}_4(\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}))_m$ (m is the integer of 1-3)

General-formula (6): $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_m \text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \text{CH}(\text{OH}) \text{C}_3\text{H}_7)_{4-m}$ (m is the integer of 1-3)

Structure expression (7) : $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ general-formula (8): $\text{Ti}(\text{OH})_m (\text{OCH}(\text{CH}_3) \text{COOH})_{4-m}$ (m is the integer of 1-3)

General-formula (9): $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_m \text{R}_4 \text{R}_5$ (m is the integer of 1-3 and R_4 and R_5 show an iso stearoyl radical, an octanoyl group, an methacrylic radical, a dodecylbenzene sulfonyl group, a dioctyl phosphate radical, a cumyl phenyl group, a dioctylpyrophosphate radical, an n-aminoethyl-aminoethyl radical, an acetylacetonate radical or 2-ethyl -1, and 3-hexane JIORATO radical.)

General-formula (10): $(\text{R}_6)_4\text{Ti}_2$ (R_6 shows isopropyl group, octyl radical or 2, and 2-diaryl oxymethyl-1-butyl, and R_7 shows a dioctyl phosphite radical or a didodecyl phosphite radical.) (R_7)

General-formula (11): $(\text{R}_8)_2\text{Ti}$ (R_8 shows oxy-acetate or ethylene, and R_9 shows a JIKUMIRU phenyl group, a dioctylpyrophosphate radical, or an iso stearoyl radical.) (R_9)

General-formula (12): $\text{aluminum}(\text{R}_{10})_3(\text{R}_{11})_m$ (m is the integer of 0-3, R_{10} shows an acetylacetonato radical and R_{11} shows an ethyl acetato radical.)

General formula (13) : $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{AlO}_5$ and R Aluminum G SOPUROPI rate general formula (14): $\text{Zr}(\text{R}_{12})_4(\text{R}_{13})_m$ (m is the integer of 0-4, R_{12} shows a PUROPI rate radical or a butyrate radical, and R_{13} shows an acetylacetonate radical.)

Structure-expression (15): $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_{--}$ or $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ structure-expression [(16): $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ general-formula (17): $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{OC}(\text{R}_{14})$] $\text{OAl}(\text{OH})_2$ (R_{14} shows $-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, $-(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, $-(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, or $-(\text{CH}_2)_2\text{SH}$)

Although they are not limited, when especially the loadings of an organometallic compound are contained 0.1 to 30% of the weight to the total solids of a coating-material constituent, they are desirable.

[0024] The coating-material constituents of this invention are the various purposes of improving the surface smooth nature and crack-proof nature which make still higher the degree of hardness of the spreading hardening coat of this constituent if needed, and may also contain the filler. As a filler, especially limitation is not carried out, for example, can use well-known things, such as organic system fillers [, such as inorganic system filler; carbon black,], such as inorganic oxides, such as a silica, an alumina, and an optical semi-conductor. Also in these, an inorganic system filler (especially inorganic oxide) is desirable especially from points, such as chemical stability, such as solvent resistance and acid resistance, dispersibility to the inside of silicone resin, and the abrasion resistance of a hardening coat. One sort of fillers may be used and may be used together two or more sorts.

[0025] As said silica, especially limitation is not carried out but can use a well-known thing. As well as other fillers, especially limitation may not be carried out, for example, the form or sol-like form (colloidal silica) of fine particles is sufficient as it so that the gestalt of the silica at the time of introducing into a coating-material constituent may be mentioned later. As the

above-mentioned colloidal silica, although limitation of ** is not carried out, it can use organic solvent dispersibility colloidal of non-drainage systems, such as water-dispersion or alcohol, for example. Generally, such colloidal silica contains the silica as solid content 20 to 50% of the weight, and can determine silica loadings from this value. in addition, the water which exists as components other than solid content in this colloidal silica in using water-dispersion colloidal silica -- hydrolysis (part) of a hydrolysis nature organosilane -- it can be used (added to the amount of the water used in the case of hydrolysis (part)) -- it can use also as a curing agent of a coating-material constituent. Water-dispersion colloidal silica can usually come to hand easily as a commercial item, although made from water glass. Moreover, organic solvent dispersibility colloidal silica can be easily prepared in permuting the water of said water-dispersion colloidal silica by the organic solvent. Such organic solvent dispersibility colloidal silica as well as water-dispersion colloidal silica can come to hand easily as a commercial item. In organic solvent dispersibility colloidal silica, the class of organic solvent which colloidal silica is distributing Although especially limitation is not carried out, for example A methanol, ethanol, isopropanol, Low-grade fatty alcohol, such as n-butanol and isobutanol; Ethylene glycol, Ethylene glycol derivatives, such as ethylene glycol monobutyl ether and acetic-acid ethylene glycol monoethyl ether; A diethylene glycol, Diethylene-glycol derivative [, such as the diethylene-glycol monobutyl ether];, diacetone alcohol, etc. can be mentioned, and one sort or two sorts or more of things chosen from the group which consists of these can be used. It can use together with these hydrophilic organic solvents, and one sort, such as toluene, a xylene, a hexane, a heptane, ethyl acetate, butyl acetate, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and methylethyl ketoxime, or two sorts or more can be used.

[0026] Since the coating-material constituent of this invention makes still higher the surface hydrophilic property of the paint film formed by the photocatalyst effectiveness or maintains it for a long period of time while it obtains the various functions by the photocatalyst effectiveness described later, it is desirable that an optical semi-conductor is included as said filler. As an optical semi-conductor, although especially limitation is not carried out, its strontium titanate besides metallic oxides, such as titanium oxide, a zinc oxide, tin oxide, ferrous oxide, a zirconium dioxide, tungstic oxide, chromic oxide, molybdenum oxide, ruthenium oxide, a germanium dioxide, a lead oxide, cadmium oxide, oxidization copper, a vanadium oxide, niobium oxide, tantalum oxide, manganese oxide, cobalt oxide, an oxidization rhodium, nickel oxide, and rhenium oxide, etc. is desirable at the point that the effectiveness which promotes hardening (hardening at low temperature including especially ordinary temperature) of a paint film is also acquired, for example. Also in these, the above-mentioned metallic oxide is easily desirable practical at an available point, and titanium oxide is desirable also especially in a metallic oxide in respect of the light catalytic ability, the hardening promotion engine

performance, safety, the ease of acquisition, and cost. In addition, when using titanium oxide as an optical semi-conductor, while that whose crystal mold is an anatase (anatase mold) is used, and light catalytic ability and the hardening promotion engine performance are [direction] the strongest and it is moreover discovered for a long period of time, light catalytic ability and the hardening promotion engine performance are desirable at the point discovered more for a short time.

[0027] One sort of optical semi-conductors may be used, and may be used combining two or more sorts. In addition, it is usable if the thing used as the raw material of an optical semi-conductor is also the object in which the property of an optical semi-conductor is finally shown. If the light (ultraviolet rays) of excitation wavelength (for example, 400nm) shines upon an optical semi-conductor, it is well-known that active oxygen occurs. Since active oxygen can oxidize and disassemble the organic substance, into the ingredient coated on the surface of the base material, the coating-material constituent containing an optical semi-conductor the carbon system dirt component (for example, the carbon fraction contained in the exhaust gas of an automobile --) adhering to the front face The self-cleaning effect which disassembles the tar of tobacco etc.; the antibacterial effectiveness; antifungal effect which prevents generating of the bacillus component represented by the deodorization effectiveness; Escherichia coli which decomposes the offensive odor component represented by an amine compound and the aldehyde compound, and Staphylococcus aureus is expected. When ultraviolet rays hit the ingredient which coated the coating-material constituent containing an optical semi-conductor on the surface of the base material, an optical semi-conductor moreover, in the photocatalyst operation When the moisture adhering to the moisture or this ingredient front face in air is formed into a hydroxylation radical and this hydroxylation radical carries out decomposition removal of the organic substance which crawls water (the thing adhering to this ingredient front face, and thing contained all over this ingredient front face) There is the hydrophilic (water wettability) improvement effectiveness that the contact angle of the water to this ingredient front face falls, and this ingredient front face becomes easy to get wet in water (familiarity). From this hydrophilic improvement effectiveness, the antifog effectiveness that neither glass nor a mirror can bloom cloudy with waterdrop easily is expected in an indoor member, and the antifouling effectiveness that adhering dirt is washed by storm sewage is expected in an outdoor member.

[0028] Furthermore, there is also an antistatic function by photocatalyst operation of an optical semi-conductor, and the antifouling effectiveness improves further also by this function. For example, if ultraviolet rays are irradiated at the paint film containing an optical semi-conductor, the antistatic effectiveness will be discovered because the surface-electrical-resistance value of a paint film falls according to an operation of the optical semi-conductor contained in this paint film, and a paint film front face will dirt-come to be hard further. Although it is not clearly

checked yet by what kind of mechanism the surface-electrical-resistance value of a paint film falls when ultraviolet rays are irradiated by the optical semi-conductor content paint film, it is thought that the surface-electrical-resistance value of a paint film falls in the electron generated by UV irradiation and a hole acting. If the metal is supported by the front face of an optical semi-conductor, the photocatalyst effectiveness of an optical semi-conductor will become higher. Although the mechanism is not checked clearly yet, when a metal is supported by the front face of an optical semi-conductor, the charge separation of an optical semi-conductor is promoted and it is considered that it is related that the disappearance establishment of an electron and a hole generated by charge separation becomes small.

[0029] As a metal which may be supported on the front face of an optical semi-conductor, silver, copper, iron, nickel, zinc, platinum, gold, palladium, cadmium, cobalt, a rhodium, a ruthenium, etc. are desirable at the point of promoting the charge separation of an optical semi-conductor more, for example. Two or more sorts are sufficient as one sort of metals supported. Although especially limitation is not carried out, as for the metaled amount of support, it is desirable that it is 0.1 - 10 % of the weight to an optical semi-conductor for example, and it is more desirable that it is 0.2 - 5 % of the weight. When the amount of support is less than 0.1 % of the weight, even if there is an inclination for the support effectiveness not to fully be acquired and it supports exceeding 10 % of the weight, effectiveness seldom increases but the inclination for problems, such as discoloration and performance degradation, to occur conversely has it.

[0030] Especially as the metaled support approach, although not necessarily limited, the dipping method, the sinking-in method, a photoreduction method, etc. are mentioned. As a filler, the clay bridge formation object which inserted the optical semi-conductor between layers may be used. It is because an optical semi-conductor distributes in the shape of a particle between layers and light catalytic ability improves. If they have the shape of a sol, and the shape of a with a pH of seven or less sol, hardening is more excellent [as long as the distribution to a coating-material constituent is possible for powder, particle powder, a solution distribution sol particle, etc. the thing of what kind of gestalt is sufficient as an usable filler, but / it progresses for a short time, and] in convenience with this invention, when using it.

[0031] As a dispersion medium for distributing a filler in a coating-material constituent, if homogeneity can be made to distribute a filler, especially limitation is not carried out but can use any solvent of a drainage system and a non-drainage system. As a drainage system solvent usable as a dispersion medium of a filler Although especially limitation is not carried out, for example A hydrophilic organic solvent besides a water independent for example, a methanol, ethanol, isopropanol, and n-butanol -- Low-grade fatty alcohol, such as isobutanol; Ethylene glycol, Ethylene glycol derivatives, such as ethylene glycol monobutyl ether and acetic-acid ethylene glycol monoethyl ether; A diethylene glycol, Diethylene-glycol derivatives, such as the

diethylene-glycol monobutyl ether; the mixed solvent of at least one sort and water, such as diacetone alcohol, can be used. Also in these drainage system solvents, a water-methanol mixed solvent is desirable in respect of the distributed stability of a filler, and drying [of the dispersion medium after spreading].

[0032] Furthermore, it can also be made to serve as the function of the acid catalyst which is an example of the catalyst used for this if needed at the time of hydrolysis (part) of a hydrolysis nature organosilane, using the sol of a drainage system as the above-mentioned sol-like filler. As a nonaqueous solvent usable as a dispersion medium of a filler, although especially limitation is not carried out, it can use at least one sort of organic solvents chosen from the groups which consist of the above-mentioned hydrophilic organic solvent and hydrophobic organic solvents, such as toluene and a xylene, for example. Also in these nonaqueous solvents, a methanol is desirable in respect of the distributed stability of a filler, and drying [of the dispersion medium after spreading].

[0033] The organic solvent mentioned above although especially the filler was not necessarily limited, To the mixed solvent of water and a hydrophilic organic solvent in or the form of a sol-like filler where it comes to carry out homogeneity distribution of the filler [whether at the time of hydrolysis (part) of a hydrolysis nature organosilane, it mixes to the reaction mixture, and] Or introducing into a coating-material constituent is desirable in respect of the film formation nature of this constituent, and the simplification of a production process by mixing with the silicone resin generated after hydrolysis (part) of a hydrolysis nature organosilane. However, it is not limited to this. For example, a fine-particles-like filler may be introduced into a coating-material constituent by making it distribute directly in silicone resin by the disperser.

[0034] While securing the smooth nature of the front face at the time of applying a coating-material constituent to a glass base material etc. and glossiness, and the transparency of a paint film as a filler Even if put on the bottom of a severe friction condition, in order to obtain the paint film which demonstrates sufficient abrasion resistance and lack of the filler from a blemish and the paint film front face by wear on the front face of a paint film cannot generate easily, that whose first [an average of] particle diameter is usually 10-30nm is desirable. When the first [an average of] particle diameter of a filler is less than 10nm, the effectiveness of raising the reinforcement and surface hardness of a paint film is weak, the abrasion resistance of a paint film is inferior, and there is an inclination which becomes, or a filler tends to be missing from a paint film front face with wear, and becomes that it is easy to get damaged. On the other hand, if it exceeds 30nm, there are inclinations -- the transparency with a perfect paint film in which the smooth nature on the front face of a base material and glossiness are lost is hard to be acquired (a part of light which penetrates a paint film diffuses, and the phenomenon which becomes cloudy a little occurs) -- and it is unsuitable for the glass base material for which

surface smooth nature and glossiness, and an insurance top and fog resistance are needed.

[0035] Moreover, 10-200nm of mean-dispersion particle diameter of the filler in the condition of having distributed in the coating-material constituent is 10-100nm more preferably. When the mean-dispersion particle diameter of a filler is less than 10nm, the effectiveness of raising the reinforcement and surface hardness of a paint film is weak. If the abrasion resistance of a paint film is inferior, there is an inclination which becomes, or a filler tends to be missing from a paint film front face with wear, and becomes that it is easy to get damaged and it exceeds 200nm. There are inclinations -- the transparency with a perfect paint film in which the smooth nature on the front face of a base material and glossiness are lost is hard to be acquired (a part of light which penetrates a paint film diffuses, and the phenomenon which becomes cloudy a little occurs) -- and it is unsuitable for the glass base material for which surface smooth nature and glossiness, and an insurance top and fog resistance are needed.

[0036] Although especially limitation is not carried out, it is desirable that the weight ratio of the filler to the amount of condensation-compound conversions of silicone resin is solid content criteria, and are a $0.1 \leq \text{filler} / \text{silicone resin} \leq 4$ for example, as for the loadings of a filler, it is more desirable that it is a $0.2 \leq \text{filler} / \text{silicone resin} \leq 3$, and it is still more desirable that it is a $0.5 \leq \text{filler} / \text{silicone resin} \leq 2$. When there is an inclination for the addition effectiveness of a filler fully to be hard to be acquired if the above-mentioned ratio is less than 0.1 and 4 is exceeded, there is an inclination for becoming easy to generate a crack and the paint film engine performance to fall. Especially as an approach of making homogeneity distributing a filler in a coating-material constituent, it is not limited and the various usual distributed approaches using [for example,] a homogenizer, DISUPA, the paint shaker, the bead mill, etc. can be used.

[0037] Drying temperature of the dispersion medium after spreading is not carried out, either, but especially limitation should just set it up suitably according to the class of dispersion medium, the surface hardness of the paint film for which it asks, abrasion resistance, etc. The coating-material constituent of this invention does not need to contain a curing catalyst, when using the thing of at least three or less organic functions of the silicone resin of one to 4 organic functions. Moreover, although a curing catalyst does not need to be included when only the thing of four organic functions is used as silicone resin and it carries out heat hardening. By promoting the condensation reaction of silicone resin, hardening of a spreading coat can be promoted or a curing catalyst can be further included if needed for the purpose of making it harden also in ordinary temperature etc. Although especially limitation is not carried out, as a curing catalyst, for example Alkyl titanates; tin octylate, Carboxylic-acid metal salts, such as a dibutyl tin JIRAU rate and dioctyl tin dimaleate; Dibutyl amine-2-HEKISOETO, Carboxylic-acid quarternary ammonium salt, such as amine salts; acetic-acid tetramethylammonium, such as dimethylamine acetate and ethanolamine acetate; Amines, such

as tetraethyl pentamine, Amine system silane coupling agents, such as N-beta-aminoethyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane and N-beta-aminoethyl-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane; P-toluenesulfonic acid, Acids, such as a phthalic acid and a hydrochloric acid; Aluminium compound; acetic-acid lithiums, such as an aluminum alkoxide and an aluminum chelate, Alkali-metal salts, such as potassium acetate, a formic acid lithium, sodium formate, potassium phosphate, and a potassium hydroxide; Tetra-isopropyl titanate, Titanium compounds, such as tetrabutyl titanate and titanium tetra-acetylacetonate; halogenation silanes, such as methyltrichlorosilane, dimethyldichlorosilane, and a trimethyl monochloro silane, are mentioned. However, if effective in the promotion of the condensation reaction of silicone resin other than these, there will be especially no limit.

[0038] When the coating-material constituent of this invention also contains a curing catalyst, the amount is solid content criteria and is 5% or less more preferably 10 or less % of the weight to the amount of condensation-compound conversions of silicone resin. If it exceeds 10 % of the weight, the storage stability of a coating-material constituent may be spoiled. By what is done for the ordinary temperature neglect of whether it heats at low temperature 100 degrees C or less (a curing catalyst is used when only the thing of four organic functions is used as silicone resin), the functional groups (for example, X radical, X radical and X radical, an OH radical, an OH radical, an OH radical, etc.) which silicone resin has carry out the condensation reaction of the coating-material constituent of this invention, and it forms a hardening coat. Therefore, such a coating-material constituent is hardly influenced of humidity, also when hardening in ordinary temperature. Moreover, if heat-treatment of 100 degrees C or more is performed, a condensation reaction can be promoted and a hardening coat can be formed (when only the thing of four organic functions is used as silicone resin, even if it does not use a curing catalyst).

[0039] In addition, additives, such as a leveling agent, an ultraviolet ray absorbent, a metal powder, glass powder, an antimicrobial agent, an antioxidant, coloring matter, a pigment, and an electric conduction agent, may be contained in the coating-material constituent within limits which do not have a bad influence on the effectiveness of this invention. The coating-material constituent of this invention can be diluted and used with various organic solvents if needed from the ease of handling, and may be diluted with this organic solvent. The class of organic solvent can be suitably selected according to the magnitude of the class of organic radical which each component of silicone resin has, or the molecular weight of each component of silicone resin etc. Although especially limitation is not carried out, as such an organic solvent, for example A methanol, Low-grade fatty alcohol, such as ethanol, isopropanol, n-butanol, and isobutanol; Ethylene glycol, Ethylene glycol derivatives, such as ethylene glycol monobutyl ether and acetic-acid ethylene glycol monoethyl ether; A diethylene glycol, Diethylene-glycol

derivatives, such as the diethylene-glycol monobutyl ether; It reaches. Toluene, a xylene, a hexane, a heptane, ethyl acetate, butyl acetate, A methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, methylethyl ketoxime, diacetone alcohol, etc. can be mentioned, and one sort chosen from the group which consists of these, or two sorts or more can be used. Especially a limit does not have a dilution rate in an organic solvent, and it should just determine a dilution rate suitably if needed.

[0040] Especially limitation is not carried out but the method of manufacturing the coating-material constituent of this invention should just mix each component using a usual approach, equipment, etc. With the gestalt of each component at the time of introducing into a coating-material constituent, in itself, the shape of a solid-state, such as liquids, such as a liquefied thing, and a solution which comes to dissolve in a solvent, dispersion liquid which it comes to distribute in a dispersion medium, and fine particles, etc. is not asked, and especially limitation is not carried out. When introducing each component in the form of a solution or dispersion liquid, as the solvent or a dispersion medium, the mixture of water, an above-mentioned organic solvent, or a water and an above-mentioned organic solvent can be used, for example. Moreover, each component may be added separately, or all components may be mixed [since two or more components are mixed beforehand, it may mix with the remaining components, or] to coincidence, and especially limitation is not carried out about the addition, mixed stage, etc.

[0041] Especially the approach of applying the coating-material constituent of this invention is not limited, and can choose the various usual methods of application, such as brush coating, a spray coat, immersion (it is also called dipping and a DIP coat), a roll coat, a flow coat (flow-coating painting method which pours and paints a coating from the upper part of the painted part of a base material), a curtain coat, a knife coat, a spin coat, and a bar coat. About the hardening approach of the paint film of the coating-material constituent of this invention, especially limitation is not carried out that what is necessary is just to use a well-known approach. Moreover, especially limitation is not carried out but the temperature in the case of hardening can also take the range where ordinary temperature - heating temperature is large according to hardening coat engine performance, a filler, the thermal resistance of a base material, etc. for which it asks.

[0042] Although organic and inorganic cannot be asked, but various base materials can be used as a base material (it is also the base material used for the paint article of this invention) with which the coating-material constituent of this invention is applied and especially limitation is not carried out, glass, a metal, plastics, etc. are mentioned, for example. These base materials are good to front-wash in order to enable it to form a paint film in homogeneity in the case of paint, or in order to raise adhesion with a paint film. As the approach, although especially

limitation is not carried out, alkali cleaning, ****-ized ammonium washing, plasma washing, UV washing, etc. are mentioned, for example.

[0043]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison explain this invention to a detail. Among an example and the example of a comparison, unless it refuses especially, the "section" expresses the "weight section" and "% of the weight" is expressed all "%" of all. Moreover, by GPC (gel permeation chromatography), using HLC8020 of TOSOH CORP. as a measurement model, with standard polystyrene, molecular weight creates a calibration curve and measures it as the reduced property. In addition, this invention is not limited to the following example.

The coating solution was obtained by adding the methanol 356 section to the <example 1> tetra-ethoxy silane 208 section, mixing the water 18 section and the hydrochloric-acid 18 0.01-N section further, using DISUPA and mixing. Silicone resin (A) was obtained by heating the obtained liquid in 60-degree-C thermostat for 2 hours, and preparing weight average molecular weight to 950.

[0044] Next, it added so that a weight ratio might serve as 21% of solid content in gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane (B) and might serve as the 8.47 section (weight ratio A/B of a solid is 10 by condensation-compound conversion), the titanium oxide hydrosol (C), and (the first [an average of] particle diameter of 20nm) this silicone resin (A) with 1.0 on the solid content criteria of an optical semi-conductor / all silicone resin (condensation-compound conversion), and it diluted with the methanol and the basic coating material was obtained so that total solids might become 5%. The coating-material constituent was obtained by adding Zr (C₅H₇O₂)₄ 3% to a basic coating material as an organometallic compound (D) and a ((D) component) to this. The paint article was produced by painting to a glass base material by the spin coater, after leaving this for 1 hour, and calcinating at 300 degrees C.

[0045] In the <example 2> example 1, except adding Zr(OC₄H₉)₂ 2 (C₅H₇O₂) instead of Zr (C₅H₇O₂)₄ as a (D) component, the same actuation as an example 1 was performed, and the coating-material constituent was obtained. Subsequently, the paint article was produced by the same approach as an example 1 using this coating-material constituent.

In the <example 3> example 1, except adding Ti (C₅H₇O₂)₄ instead of Zr (C₅H₇O₂)₄ as a (D) component, the same actuation as an example 1 was performed, and the coating-material constituent was obtained. Subsequently, the paint article was produced by the same approach as an example 1 using this coating-material constituent.

[0046] In the <example 4> example 1, except adding 2(C₃H₇O) Ti (C₆H₉O₃)₂ instead of Zr (C₅H₇O₂)₄ as a (D) component, the same actuation as an example 1 was performed, and the coating-material constituent was obtained. Subsequently, the paint article was produced by the

same approach as an example 1 using this coating-material constituent.

In the <example 5> example 1, except adding aluminum (C₅H₇O₂)₃ instead of Zr (C₅H₇O₂)₄ as a (D) component, the same actuation as an example 1 was performed, and the coating-material constituent was obtained. Subsequently, the paint article was produced by the same approach as an example 1 using this coating-material constituent.

[0047] In the <example 6> example 1, except adding a silica methanol sol (trade name: a methanol silica sol, the Nissan Chemical Industries make, particle size of 10-20nm) as a filler component, so that a weight ratio may be set to 1.5 on the solid content criteria of a filler / all silicone resin (condensation-compound conversion), the same actuation as an example 1 was performed, and the coating-material constituent was obtained. Subsequently, the paint article was produced by the same approach as an example 1 using this coating-material constituent.

In the <example 7> example 1, except adding Zr (OC₄H₉) (C₅H₇O₂)₂ (C₆H₉O₃) instead of Zr (C₅H₇O₂)₄ as a (D) component, the same actuation as an example 1 was performed, and the coating-material constituent was obtained. Subsequently, the paint article was produced by the same approach as an example 1 using this coating-material constituent.

[0048] In the <example 8> example 7, except adding Zr (OC₄H₉) (C₅H₇O₂)₂ as a (D) component (C₆H₉O₃) 10% to a basic coating material, the same actuation as an example 7 was performed, and the coating-material constituent was obtained. Subsequently, the paint article was produced by the same approach as an example 1 using this coating-material constituent.

In the <example 9> example 8, except having not added at all the gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane which is the (B) component, the same actuation as an example 8 was performed, and the coating-material constituent was obtained. Subsequently, the paint article was produced by the same approach as an example 1 using this coating-material constituent.

[0049] The coating-material constituent produced like the example 1 was painted like the example 1 except adding Zr(OC₄H₉)₃(C₅H₇O₂)₂ as a <example 10> (D) component.

The coating-material constituent which produced ZrO (C₂H₃O₂)₂ like the example 1 as a <example 11> (D) component except adding 5% to a basic coating material was painted like the example 1.

[0050] In the <example of comparison> example 1, the paint article was produced by the same approach as an example 1 except painting this basic coating material to a glass base material, without adding an organometallic compound at all to a basic coating material.

The following approaches estimated the paint film engine performance of the paint article which is beyond [evaluation of the paint film engine performance], and was made and obtained.

: (Water resisting property) It was immersed into every base material degrees C [60 degrees C] warm water (the water to be used is ion exchange water), the paint film was taken out 24 hours

after, it was left after desiccation for 1 hour, the paint film front face was rubbed with gauze, visual observation was carried out about generating of a blemish, and exfoliation of the film, and the following criteria estimated.

[0051]

O : there is no blemish and exfoliation of the film is also nothing.

O : -- a blemish -- with [it is few and] no exfoliation of the film.

** : It is a **** a little [of a blemish many and the film / exfoliation].

x : Exfoliation generating of the film.

: (Alkali resistance) After being immersed in 1 N-NaOH water solution and taking out and drying [rinsed and] a paint article 24 hours after, with gauze, the paint film front face was rubbed, it exfoliated, the existence of a paint film and the film got damaged, the sex was observed visually, and the following criteria estimated.

[0052]

O : film exfoliation, a blemish, etc. are completely nothing.

O : film exfoliation is nothing although 1-2 blemishes are generated.

** : A blemish occurs and it is just before film exfoliation.

x : Many blemishes are generating and film exfoliation.

: (Resolvability of the organic substance) Oleic acid was dropped at the constant-rate (0.2 cc) paint film side, and oleic acid was wiped with a damp towel after 1-hour neglect, and it dried and considered as the test piece. Ultraviolet rays (about 1 mW/cm²) were irradiated at this, the contact angle over the water on the front face of a paint film of 12 hours after was measured, and the following criteria estimated the resolvability of the organic substance.

[0053]

O : measurement impossible (**0 degree)

O : 5-degree or less **: 5-degree ** - 15 degree or less x : 15-degree ** (abrasion resistance = rebound ace court nature) : the abrasion test was performed by contacting a canvas cloth to the painted surface of a paint article, and carrying out both-way sliding (load 100 g/cm², stroke 100mm) 1000 times using a traverse type abrasion tester. And the generating degree of the blemish on the front face of a paint film was observed with the optical microscope after the abrasion test. The criterion is as follows.

[0054]

O : with no blemish.

** : Several blemishes per two occur 1cm.

x : Many blemishes occur. Those with exfoliation.

An evaluation result is shown in Table 1.

[0055]

[Table 1]

	耐水性	耐アルカリ性	有機物の分解性	耐摩耗性
実施例 1	◎	○	◎	○
実施例 2	○	○	◎	○
実施例 3	○	△	○	○
実施例 4	○	△	○	○
実施例 5	○	△	○	○
実施例 6	△	△	○	○
実施例 7	◎	○	◎	○
実施例 8	◎	◎	○	○
実施例 9	◎	◎	○	○
実施例 10	◎	○	○	○
実施例 11	◎	○	○	○
比較例	×	×	○	○

[0056] All, compared with the example 1 of a comparison, examples 1-9 were maintained more than the EQC, and the resolvability of the organic substance with an optical semi-conductor and abrasion resistance had a water resisting property and alkali resistance good [examples] so that it might see to Table 1. On the other hand, compared with the examples 1-9 which added the organometallic compound, the example 1 of a comparison which did not add an organometallic compound was lacking in a water resisting property and alkali resistance, and exfoliation of the film generated it.

[0057]

[Effect of the Invention] The coating-material constituent of this invention can form the spreading hardening coat excellent also in a water resisting property and alkali resistance, maintaining the engine performance which was [hydrophilic property / elegance, the antifouling property more than equivalent,] conventionally excellent. It is excellent also in a water resisting property and alkali resistance, maintaining the engine performance which was [hydrophilic property / the antifouling property more than elegance and an EQC,] conventionally excellent, in order to equip the paint article of this invention with the paint layer which consists of a spreading hardening coat of the coating-material constituent of above-mentioned this invention.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-161238

(P2002-161238A)

(43)公開日 平成14年6月4日(2002.6.4)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 9 D 183/00		C 0 9 D 183/00	4 D 0 7 5
B 0 5 D 5/00		B 0 5 D 5/00	H 4 J 0 3 8
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 Y
	3 0 3		3 0 3 B
C 0 9 D 5/14		C 0 9 D 5/14	
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-47109(P2001-47109)
(22)出願日 平成13年2月22日(2001.2.22)
(31)優先権主張番号 特願2000-279936(P2000-279936)
(32)優先日 平成12年9月14日(2000.9.14)
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000005832
松下電工株式会社
大阪府門真市大字門真1048番地
(72)発明者 田丸 博
大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工
株式会社内
(72)発明者 辻本 光
大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工
株式会社内
(74)代理人 100073461
弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 コーティング材組成物およびその塗装品

(57)【要約】

【課題】 従来品と同等以上の防汚性、親水性等に優れた性能を維持しつつ、耐水性および耐アルカリ性にも優れた塗布硬化被膜を形成することができるコーティング材組成物およびその塗装品の提供。

【解決手段】 コーティング材組成物は、シリコンレジンと、 $R^1_n M(OR^2)_n$ (MはTi、Al、ZrおよびZrAlからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属を示し、 R^1 および R^2 は同一または異種の1価の有機基または水素原子を示し、nおよびmは0または正の整数で、それらの合計n+mは前記金属Mの価数と等しい)または $ZrOR^1_n(OR^2)_m$ (R^1 および R^2 は同一または異種の1価の有機基または水素原子を示し、nおよびmは0または正の整数で、それらの合計n+mは2)で表される有機金属化合物とを含有する。塗装品は、基材の表面に、上記コーティング材組成物の塗布硬化被膜からなる塗装層を備える。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】シリコンレジンと、一般式(1)： $R^1 \text{ } _n \text{ M (OR}^2 \text{) } _n$ (ここで、MはTi、Al、ZrおよびZrAlからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属を示し、 R^1 および R^2 は同一または異種の1価の有機基または水素原子を示し、nおよびmは0または正の整数で、それらの合計n+mは前記金属Mの価数と等しい)で表される有機金属化合物とを含有するコーティング材組成物。

【請求項2】前記 R^1 および/または R^2 が炭素数3以上の有機基である、請求項1に記載のコーティング材組成物。

【請求項3】前記有機金属化合物が $Zr (C_5H_7O_2)_4$ である、請求項1または2に記載のコーティング材組成物。

【請求項4】前記有機金属化合物が $Zr (OC_4H_9)_2 (C_5H_7O_2)_2$ である、請求項1または2に記載のコーティング材組成物。

【請求項5】前記有機金属化合物が $Ti (C_5H_7O_2)_4$ である、請求項1または2に記載のコーティング材組成物。

【請求項6】前記有機金属化合物が $(C_3H_7O)_2Ti (C_6H_9O_3)_2$ である、請求項1または2に記載のコーティング材組成物。

【請求項7】前記有機金属化合物が $Al (C_5H_7O_2)_3$ である、請求項1または2に記載のコーティング材組成物。

【請求項8】前記有機金属化合物が $Zr (OC_4H_9) (C_5H_7O_2) (C_6H_9O_3)_2$ である、請求項1または2に記載のコーティング材組成物。

【請求項9】前記有機金属化合物が $Zr (OC_4H_9)_3 (C_5H_7O_2)_2$ である、請求項1または2に記載のコーティング材組成物。

【請求項10】シリコンレジンと、一般式(2)： $ZrOR^1 \text{ } _n (OR^2) \text{ } _n$ (ここで、 R^1 および R^2 は同一または異種の1価の有機基または水素原子を示し、nおよびmは0または正の整数で、それらの合計n+mは2)で表される有機金属化合物とを含有するコーティング材組成物。

【請求項11】前記有機金属化合物が $ZrO (C_2H_5O)_2$ である、請求項10に記載のコーティング材組成物。

【請求項12】前記有機金属化合物を含有するコーティング材組成物の全固形分に対し0.1～30重量%含有する請求項1から11までのいずれかに記載のコーティング材組成物。

【請求項13】無機系フィラーをも含有する請求項1から12までのいずれかに記載のコーティング材組成物。

【請求項14】前記無機系フィラーが光半導体である、請求項13に記載のコーティング材組成物。

【請求項15】前記シリコンレジンが、実質的に、4官能加水分解性オルガノシランの(部分)加水分解物からなる、請求項1から14までのいずれかに記載のコーティング材組成物。

【請求項16】基材の表面に、請求項1から15までのいずれかに記載のコーティング材組成物の塗布硬化被膜からなる塗装層を備えた塗装品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐水性および耐アルカリ性等の優れた性能を有するコーティング材組成物およびその塗装品に関する。

【0002】

【従来の技術】シリコンレジンを中心成分とする塗料を基材表面に塗布し、硬化することにより、防汚性等を有する塗膜を形成する事が知られており、各種基材に適用されている。また、前記シリコンレジンの構成成分として4官能と3官能の混合シリコンレジンを用いた場合においては、防汚性に加えて耐水性が向上することも知られている。さらには、シリコンレジンを中心成分とし、光半導体を含有する塗料を塗布、硬化して得られる塗膜においては、以下のような様々な効果が期待でき、各種基材に適用されている。

【0003】光半導体に励起波長(たとえば、400nm)の光(紫外線)が当たると、有機物を酸化分解することができる活性酸素が発生するため、光半導体を含有する塗料を基材の表面にコーティングした材料には、その表面に付着したカーボン系汚れ成分(たとえば、自動車の排気ガス中に含まれるカーボン留分や、たばこのヤニ等)を分解する自己洗浄効果；アミン化合物、アルデヒド化合物に代表される悪臭成分を分解する消臭効果；大腸菌、黄色ブドウ球菌に代表される菌成分の発生を防ぐ抗菌効果；防かび効果等が期待される。また、光半導体を含有する塗料を基材の表面にコーティングした材料に紫外線が当たると、光半導体とその光触媒作用で、空気中の水分または該材料表面に付着した水分を水酸化ラジカル化し、この水酸化ラジカルが、水をはじく有機物等(該材料表面に付着したものと該材料表面中に含まれるもの)を分解除去することにより、該材料表面に対する水の接触角が低下して該材料表面が水に濡れ(馴染み)やすくなるという親水性(水濡れ性)向上効果もある。この親水性向上効果から、屋内の部材においては、ガラスや鏡が水滴で曇りにくい防曇効果が期待され、屋外部材においては、付着した汚れが雨水によって洗浄される防汚効果が期待される。また、光半導体を含有する塗料を基材表面にコーティングした材料には、光半導体の光触媒作用による帯電防止機能もあり、この機能によっても防汚効果が期待される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記の従来

THIS PAGE BLANK (USPTO)

技術には、以下のような問題点があった。それは、シリコンレジンが主に4官能シリコンレジンから構成されている場合、あるいは、光半導体が含有される場合、塗膜表面が親水性となるため水となじみやすい反面、耐水性に乏しく、長時間の温水試験等により塗膜の軟化、剥離等が生じ、しかも、耐アルカリ性が低い。シリコンレジンが4官能シリコンレジンに加えて3官能シリコンレジンをも含む混合シリコンレジンの場合は、耐水性は向上するものの、厳しい試験条件、環境条件下では場合によっては長時間の温水試験等により同様に塗膜の軟化、剥離等が生じることがあり、耐アルカリ性の改善も見られない。

【0005】そこで、本発明の課題は、上記従来技術と同等以上の防汚性、親水性等の優れた性能を維持しつつ、耐水性および耐アルカリ性にも優れた塗布硬化被膜を形成することができるコーティング材組成物およびその塗装品を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明者は種々検討を重ねた。その結果、シリコンレジンに下記特定の有機金属化合物を配合すれば、防汚性、親水性等を低下させずに耐水性を向上させることができることを実験で確認して、本発明を完成させた。本発明の請求項1に係るコーティング材組成物は、シリコンレジンと、一般式(1)： $R^1_n M (OR^2)_m$ （ここで、MはTi、Al、ZrおよびZrAlからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属を示し、 R^1 および R^2 は同一または異種の1価の有機基または水素原子を示し、nおよびmは0または正の整数で、それらの合計n+mは前記金属Mの価数と等しい）で表される有機金属化合物とを含有する。

【0007】本発明の請求項2に係るコーティング材組成物は、上記本発明の請求項1に係るコーティング材組成物において、前記 R^1 および/または R^2 が炭素数3以上の有機基である。本発明の請求項3に係るコーティング材組成物は、上記本発明の請求項1または2に係るコーティング材組成物において、前記有機金属化合物が $Zr (C_5H_7O_2)_4$ である。本発明の請求項4に係るコーティング材組成物は、上記本発明の請求項1または2に係るコーティング材組成物において、前記有機金属化合物が $Zr (OC_4H_9)_2 (C_5H_7O_2)_2$ である。

【0008】本発明の請求項5に係るコーティング材組成物は、上記本発明の請求項1または2に係るコーティング材組成物において、前記有機金属化合物が $Ti (C_5H_7O_2)_4$ である。本発明の請求項6に係るコーティング材組成物は、上記本発明の請求項1または2に係るコーティング材組成物において、前記有機金属化合物が $(C_3H_7O)_2 Ti (C_6H_9O_3)_2$ である。本発明の請求項7に係るコーティング材組成物は、上記本発明の請求項1または2に係るコーティング材組成物において、

前記有機金属化合物が $Al (C_5H_7O_2)_3$ である。

【0009】本発明の請求項8に係るコーティング材組成物は、上記本発明の請求項1または2に係るコーティング材組成物において、前記有機金属化合物が $Zr (OC_4H_9) (C_5H_7O_2) (C_6H_9O_3)_2$ である。本発明の請求項9に係るコーティング材組成物は、上記本発明の請求項1または2に係るコーティング材組成物において、前記有機金属化合物が $Zr (OC_4H_9)_3 (C_5H_7O_2)$ である。本発明の請求項10に係るコーティング材組成物は、シリコンレジンと、一般式(2)： $Zr OR^1_n (OR^2)_m$ （ここで、 R^1 および R^2 は同一または異種の1価の有機基または水素原子を示し、nおよびmは0または正の整数で、それらの合計n+mは2）で表される有機金属化合物とを含有する。

【0010】本発明の請求項11に係るコーティング材組成物は、上記本発明の請求項10に係るコーティング材組成物において、前記有機金属化合物が $ZrO (C_2H_3O_2)_2$ である。本発明の請求項12に係るコーティング材組成物は、上記本発明の請求項1から11までのいずれかに係るコーティング材組成物において、前記有機金属化合物をコーティング材組成物の全固形分に対し0.1～30重量%含有する。本発明の請求項13に係るコーティング材組成物は、上記本発明の請求項1から12までのいずれかに係るコーティング材組成物において、無機系フィラーをも含有する。

【0011】本発明の請求項14に係るコーティング材組成物は、上記本発明の請求項13に係るコーティング材組成物において、前記無機系フィラーが光半導体である。本発明の請求項15に係るコーティング材組成物は、上記本発明の請求項1から14までのいずれかに係るコーティング材組成物において、前記シリコンレジンが、実質的に、4官能加水分解性オルガノシランの（部分）加水分解物からなる。なお、本明細書中、「（部分）加水分解」は「部分加水分解および/または加水分解」を意味する。

【0012】本発明の請求項16に係る塗装品は、基材の表面に、上記本発明の請求項1から15までのいずれかに係るコーティング材組成物の塗布硬化被膜からなる塗装層を備える。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のコーティング材組成物の必須成分の一つであるシリコンレジン、バインダー樹脂および造膜成分として用いられるとともに、コーティング膜に表面親水性（水濡れ性）を付加することによって同膜に防曇性、雨水洗浄による防汚性等をもたらし成分である。シリコンレジン、その形態を特に限定されず、たとえば、溶液状のものでも分散液状のものでも構わない。シリコンレジン、特に限定されるわけではないが、たとえば、一般式(3)： $R^3_p Si (X)_{4-p}$

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(ここで、 R^3 は同一または異種の置換もしくは非置換で1価の炭化水素基を示し、 X は同一または異種の加水分解性基を示し、 p は0～3の整数である。)で表される加水分解性オルガノシランの(部分)加水分解物である。なお、表面親水性等の点では、シリコーンレジン、実質的に、上記一般式(3)中の p が0の4官能加水分解性オルガノシランの(部分)加水分解物からなることが好ましい。しかし、これに限定されず、たとえば、4官能のものに加え、3官能以下(好ましくは3官能)のものを併用してもよい。

【0014】上記一般式(3)中、 R^3 は、同一または異種の置換もしくは非置換で1価の炭化水素基であれば特に限定はされないが、同一または異種の置換もしくは非置換で炭素数1～8の1価の炭化水素基が好適であり、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基、3-フェニルプロピル基等のアラキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；クロロメチル基、 γ -クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換炭化水素基； γ -アクリロキシプロピル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、 γ -グリシドキシプロピル基、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基、 γ -メルカプトプロピル基等の置換炭化水素基等を例示することができる。これらの中でも、合成の容易さ或いは入手の容易さから炭素数1～4のアルキル基およびフェニル基が好ましい。なお、アルキル基のうち、炭素数が3以上のものについては、 n -プロピル基、 n -ブチル基等のように直鎖状のものであってもよいし、イソプロピル基、イソブチル基、 t -ブチル基等のように分岐を有するものであってもよい。

【0015】前記一般式(3)中、 X としては、同一または異種の加水分解性基であれば特に限定はされないが、たとえば、アルコキシ基、アセトキシ基、オキシム基、エノキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基等が挙げられる。これらの中でも、入手の容易さおよびシリコーンレジンに調製しやすいことから、アルコキシ基が好ましい。また、アルコキシ基(OR基； R はアルキル基)の中でも、 R が炭素数1～8のアルキル基であるものが、入手の容易さ、シリコーンレジンに調製しやすさだけでなく、得られるシリコーンレジンを含むコーティング材組成物を塗布し、硬化させる際に、縮合反応が起こりやすく、その結果、硬い塗膜になりやすい等の点から特に好ましい。上記炭素数1～8のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。アルコキシ基中に含有されるアルキル基のうち、炭素数3以上のものについては、 n -プロ

ピル基、 n -ブチル基等のように直鎖状のものであってもよいし、イソプロピル基、イソブチル基、 t -ブチル基等のように分岐を有するものであってもよい。

【0016】前記加水分解性オルガノシランの具体例としては、前記一般式(3)中の p が0～3の整数であるモノー、ジー、トリー、テトラーの各官能性のアルコキシシラン類、アセトキシシラン類、オキシムシラン類、エノキシシラン類、アミノシラン類、アミノキシシラン類、アミドシラン類などが挙げられる。これらの中でも、入手の容易さおよびシリコーンレジンに調製しやすいことから、アルコキシシラン類が好ましい。また、このアルコキシシラン類の中でも、入手の容易さ、シリコーンレジンに調製しやすさだけでなく、得られるシリコーンレジンを含むコーティング材組成物を塗布し、硬化させる際に、縮合反応が起こりやすく、その結果、硬い塗膜になりやすい等の点から、アルコキシ基(OR基； R はアルキル基)中の R が上記炭素数1～8のアルキル基であるアルコキシシラン類が特に好ましい。

【0017】アルコキシシラン類のうち、特に、 $p=0$ のテトラアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ n -プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ t -ブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン(これらの中でも、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい)などが例示でき、 $p=1$ のオルガノトリアルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどが例示できる。また、 $p=2$ のジオルガノジアルコキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどが例示でき、 $p=3$ のトリオルガノアルコキシシランとしては、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルイソプロポキシシラン、ジメチルイソブチルメトキシシランなどが例示できる。

【0018】さらに、一般にシランカップリング剤と呼ばれるオルガノシラン化合物もアルコキシシラン類に含まれる。加水分解性オルガノシランは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。シリコーンレジンに、たとえば、加水分解性オルガノシランに硬化剤としての水および必要に応じて触媒等を必要量添加して、(部分)加水分解を行わせてプレポリマー化させることにより、調製することができる。加水分解性オルガノシランを(部分)加水分解する際に用いられる水の量は、特に限定はされないが、たとえば、加水分解性オル

THIS PAGE BLANK (USP 3)

ガノシランの有する加水分解性基(X)に対する水(H₂O)のモル当量比(H₂O/X)で示せば、好ましくは0.3~5、より好ましくは0.35~4、さらに好ましくは0.4~3.5の範囲である。上記モル当量比が0.3未満であると、加水分解が十分進行せず、硬化被膜が脆くなる恐れがあり、5を超えると、得られるシリコンレジンが短時間でゲル化する傾向があるため、貯蔵安定性が低下する恐れがある。

【0019】加水分解性オルガノシランを(部分)加水分解する際に必要に応じて用いられる触媒としては、特に限定はされないが、コーティング材組成物の製造工程にかかる時間を短縮する点から、酸性触媒が好ましい。酸性触媒としては、特に限定はされないが、たとえば、酢酸、クロロ酢酸、クエン酸、安息香酸、ジメチルマロン酸、蟻酸、プロピオン酸、グルタル酸、グリコール酸、マレイン酸、マロン酸、トルエンスルホン酸、シュウ酸などの有機酸；塩酸、硝酸、ハロゲン化シラン等の無機酸；酸性コロイダルシリカ、酸化チタンゾル等の酸性ゾル状フィラー等が挙げられ、これらを1種または2種以上使用することができる。

【0020】加水分解性オルガノシランの(部分)加水分解は、必要に応じ、加温(たとえば、40~100℃に加熱)して行っても良い。加水分解性オルガノシランの(部分)加水分解は、必要に応じ、加水分解性オルガノシランを適当な溶媒で希釈して行ってもよい。そのような希釈溶媒(反応溶媒)としては、特に限定はされないが、たとえば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体；およびジアセトンアルコール等を挙げることができ、これらからなる群より選ばれた1種もしくは2種以上のものを使用することができる。これらの親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等の1種もしくは2種以上も用いることができる。

【0021】本発明で用いられるシリコンレジン重量平均分子量(Mw)は、特に限定されるものではないが、ポリスチレン換算で500~1000の範囲が好ましい。500未満の場合はシリコンレジンが不安定であったり、1000より大きい場合はコーティング膜が十分な硬度を保てない等の不都合がある。本発明のコーティング材組成物は、シリコンレジンに加え、さらに有機金属化合物を必須成分として含む。用いられる有機金属化合物は、前記一般式(1)または一般式(2)で表されるものである。この有機金属化合物の使用によ

り、塗膜の架橋密度を高めたり基材との密着性を向上させたりする効果と共に、有機基を含んでいることによる疎水性、耐アルカリ性および耐水性の向上効果が得られる。これらの効果の複合効果により、塗膜の長期耐温水性を向上させることができる。

【0022】有機金属化合物を表す前記一般式(1)中、M、R¹、R²、nおよびmは前述の通りである。上記疎水性および耐水性をより向上させるためには、R¹および/またはR²が炭素数3以上の有機基であることが好ましい。有機金属化合物の具体例としては、特に限定はされないが、たとえば、以下に示す一般式(4)~(6)、構造式(7)および一般式(8)~(11)で表される有機チタン化合物；一般式(12)~(13)で表される有機アルミニウム化合物；一般式(14)、構造式(15)~(16)で表される有機ジルコニウム化合物；一般式(17)で表される有機ジルコアルミニウム化合物等が挙げられる。

【0023】一般式(4)：Ti(O-C₃H₇)_m(OC₂H₄N(C₂H₄OH))_{4-m} (mは1~3の整数)

一般式(5)：Ti(O-nC₄H₉)_m(OC₂H₄N(C₂H₄OH))_{4-m} (mは1~3の整数)

一般式(6)：(C₈H₁₇O)_mTi(OCH₂CH(C₂H₅)CH(OH)C₃H₇)_{4-m} (mは1~3の整数)

構造式(7)：Ti(C₆H₇O₂)₄

一般式(8)：Ti(OH)_m(OCH(CH₃)COOH)_{4-m} (mは1~3の整数)

一般式(9)：Ti(O-i-C₃H₇)R⁴_mR⁵_{3-m} (mは1~3の整数であり、R⁴およびR⁵はイソステアロイル基、オクタノイル基、メタクリル基、ドデシルベンゼンスルホン基、ジオクチルホスフェート基、クミルフェニル基、ジオクチルパイロホスフェート基、n-アミノエチル-アミノエチル基、アセチルアセトナート基または2-エチル-1,3-ヘキサジオラト基を示す。)

一般式(10)：(R⁶)₄Ti(R⁷)₂ (R⁶はイソプロピル基、オクチル基または2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル基を示し、R⁷はジオクチルホスファイト基またはジドデシルホスファイト基を示す。)

一般式(11)：(R⁸)Ti(R⁹)₂ (R⁸はオキシアセトナート基またはエチレン基を示し、R⁹はジクミルフェニル基、ジオクチルパイロホスフェート基またはイソステアロイル基を示す。)

一般式(12)：Al(R¹⁰)_m(R¹¹)_{3-m} (mは0~3の整数であり、R¹⁰はアセチルアセトナート基を示し、R¹¹はエチルアセトナート基を示す。)

一般式(13)：C₁₀H₁₈AlO₅・R アルミニウムジイソプロピレート

一般式(14)：Zr(R¹²)_m(R¹³)_{4-m} (mは0~4の整数であり、R¹²はプロピレート基またはブチレート基を示し、R¹³はアセチルアセトナート基を示す。)

構造式(15)：Zr(OC₄H₉)(C₆H₇O₂)(C₆H₉O₃)₂またはZr

THIS PAGE BLANK (USPTO)

$(OC_4H_9)_3(C_6H_5O_2)$

構造式 (16) : $ZrO(C_2H_5O_2)_2$

一般式 (17) : $Zr(OH)_2OC(R^{14})OAl(OH)OH$ (R^{14} は- $(CH_2)_2NH_2$ 、- $(CH_2)_4COOH$ 、- $(CH_2)_{12}CH_3$ 、- $C(CH_3)=CH_2$ または- $(CH_2)_2SH$ を示す)

有機金属化合物の配合量は、特に限定されないが、コーティング材組成物の全固形分に対し0.1~30重量%含有すると好ましい。

【0024】本発明のコーティング材組成物は、必要に応じて、該組成物の塗布硬化被膜の硬度をさらに高くする、表面平滑性と耐クラック性を改善する等の種々の目的で、フィラーをも含有していてもよい。フィラーとしては、特に限定はされず、例えば、シリカ、アルミナ、光半導体等の無機酸化物等の無機系フィラー；カーボンブラック等の有機系フィラー等、公知のものを使用できる。これらの中でも、無機系フィラー（特に無機酸化物）が、耐溶剤性・耐酸性等の化学的安定性、シリコンレジン中への分散性、硬化被膜の耐摩耗性等の点から特に好ましい。フィラーは、1種のみ用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0025】前記シリカとしては、特に限定はされず、公知のものを使用できる。コーティング材組成物に導入する際のシリカの形態は、後述するように他のフィラーと同じく、特に限定はされず、たとえば、粉体の形でゾル状の形（コロイダルシリカ）でもよい。上記コロイダルシリカとしては、特に限定はされないが、たとえば、水分散性あるいはアルコール等の非水系の有機溶媒分散性コロイダルが使用できる。一般に、このようなコロイダルシリカは、固形分としてのシリカを20~50重量%含有しており、この値からシリカ配合量を決定できる。なお、水分散性コロイダルシリカを使用する場合には、同コロイダルシリカ中に固形分以外の成分として存在する水は、加水分解性オルガノシランの（部分）加水分解に使用できる（（部分）加水分解の際の水の使用量に加算される）とともに、コーティング材組成物の硬化剤としても用いることができる。水分散性コロイダルシリカは、通常、水ガラスから作られるが、市販品として容易に入手することができる。また、有機溶媒分散性コロイダルシリカは、前記水分散性コロイダルシリカの水を有機溶媒と置換することで容易に調製することができる。このような有機溶媒分散性コロイダルシリカも水分散性コロイダルシリカと同様に市販品として容易に入手できる。有機溶媒分散性コロイダルシリカにおいて、コロイダルシリカが分散している有機溶媒の種類は、特に限定はされないが、たとえば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体；ジエチレングリコール、ジエチレングリコール

モノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体；およびジアセトンアルコール等を挙げることができ、これらからなる群より選ばれた1種もしくは2種以上のものを使用することができる。これらの親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等の1種もしくは2種以上も使用することができる。

【0026】本発明のコーティング材組成物は、後述する光触媒効果による各種機能を得るとともに、形成される塗膜の表面親水性を、光触媒効果でさらに高くしたり長期間維持させたりするために、前記フィラーとして光半導体を含むことが好ましい。光半導体としては、特に限定はされないが、たとえば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化タングステン、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化ゲルマニウム、酸化鉛、酸化カドミウム、酸化銅、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化マンガ、酸化コバルト、酸化ロジウム、酸化ニッケル、酸化レニウム等の金属酸化物の他、チタン酸ストロンチウム等が、塗膜の硬化（特に常温を含む低温での硬化）を促進する効果も得られる点で好ましい。これらの中でも、上記金属酸化物が、実用的に容易に利用可能な点で好ましく、金属酸化物の中でも特に酸化チタンが、その光触媒性能、硬化促進性能、安全性、入手の容易さおよびコストの面で好ましい。なお、酸化チタンを光半導体として用いる場合は、結晶型がアナターズ型（アナターゼ型）であるものを用いる方が、光触媒性能および硬化促進性能が最も強く、しかも長期間発現するとともに、光触媒性能および硬化促進性能がより短時間で発現する点で好ましい。

【0027】光半導体は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、光半導体の原料となるものも、最終的に光半導体の性質を示す物であれば使用可能である。光半導体に励起波長（たとえば、400nm）の光（紫外線）が当たると活性酸素が発生することは公知である。活性酸素は有機物を酸化して分解することができるため、光半導体を含むコーティング材組成物を基材の表面にコーティングした材料には、その表面に付着したカーボン系汚染成分（たとえば、自動車の排気ガス中に含まれるカーボン留分や、たばこのヤニ等）を分解する自己洗浄効果；アミン化合物、アルデヒド化合物に代表される悪臭成分を分解する消臭効果；大腸菌、黄色ブドウ球菌に代表される菌成分の発生を防ぐ抗菌効果；防かび効果等が期待される。また、光半導体を含むコーティング材組成物を基材の表面にコーティングした材料に紫外線が当たると、光半導体はその光触媒作用で、空気中の水分または該材料表面に付着した水分を水酸化ラジカル化し、この水酸化ラジカルが、水をはじく有機物等（該材料表面に付着した

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ものと該材料表面中に含まれるもの)を分解除去することにより、該材料表面に対する水の接触角が低下して該材料表面が水に濡れ(馴染み)やすくなるという親水性(水濡れ性)向上効果もある。この親水性向上効果から、屋内の部材においては、ガラスや鏡が水滴で曇りにくい防曇効果が期待され、屋外部材においては、付着した汚れが雨水によって洗浄される防汚効果が期待される。

【0028】さらには、光半導体の光触媒作用による帯電防止機能もあり、この機能によっても防汚効果がさらに向上する。たとえば、光半導体を含む塗膜に紫外線を照射すると、この塗膜に含まれる光半導体の作用により塗膜の表面抵抗値が下がることで帯電防止効果が発現されて、塗膜表面がさらに汚れにくくなる。光半導体含有塗膜に紫外線が照射されたとき、どのようなメカニズムで塗膜の表面抵抗値が下がるのかはまだ明確には確認されていないが、紫外線照射により生成した電子とホールが作用することで塗膜の表面抵抗値が下がるものと考えられる。光半導体の表面に金属が担持されていると、光半導体の光触媒効果がより高くなる。そのメカニズムは、まだ明確には確認されていないが、光半導体の表面に金属が担持されることにより光半導体の電荷分離が促進されて、電荷分離により生成した電子とホールの消失確立が小さくなることが関係していると考えられる。

【0029】光半導体の表面に担持してよい金属としては、たとえば、銀、銅、鉄、ニッケル、亜鉛、白金、金、パラジウム、カドミウム、コバルト、ロジウム、ルテニウム等が、光半導体の電荷分離をより促進させる点で好ましい。担持される金属は、1種のみでも2種以上でもよい。金属の担持量は、特に限定はされないが、たとえば、光半導体に対し、0.1~10重量%であることが好ましく、0.2~5重量%であることがより好ましい。担持量が0.1重量%未満だと、担持効果が十分に得られない傾向があり、10重量%を超えて担持しても、効果はあまり増加せず、逆に変色や性能劣化等の問題が起きる傾向がある。

【0030】金属の担持方法としては、特に限定するわけではないが、浸漬法、含浸法、光還元法等が挙げられる。フィラーとしては、光半導体を層間に挿入した粘土架橋体を用いても良い。光半導体が層間で微粒子状に分散して光触媒性能が向上するからである。本発明で使用可能なフィラーは、粉末、微粒子粉末、溶液分散ゾル粒子等、コーティング材組成物に分散可能なものであれば、いかなる形態のものでも構わないが、ゾル状、特にpH7以下のゾル状であれば、硬化がより短時間で進み、使用する上で利便性に優れる。

【0031】フィラーをコーティング材組成物中に分散させるための分散媒としては、フィラーを均一に分散させることのできるものであれば特に限定はされず、水系、非水系のいずれの溶媒も用いることができる。フィ

ラーの分散媒として使用可能な水系溶媒としては、特に限定はされないが、たとえば、水単独の他、親水性有機溶媒(たとえば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類;エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体;ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体;ジアセトンアルコール等)の少なくとも1種と水との混合溶媒を用いることができる。これらの水系溶媒の中でも、水-メタノール混合溶媒が、フィラーの分散安定性と、塗布後の分散媒の乾燥性の点で好ましい。

【0032】さらに、上記ゾル状フィラーとして水系のゾルを用い、これに、加水分解性オルガノシランの(部分)加水分解時に必要に応じて用いられる触媒の一例である酸性触媒の機能を兼ねさせることもできる。フィラーの分散媒として使用可能な非水系溶媒としては、特に限定はされないが、たとえば、上記親水性有機溶媒と、トルエン、キシレン等の疎水性有機溶媒とからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の有機溶媒を用いることができる。これらの非水系溶媒の中でも、メタノールが、フィラーの分散安定性と、塗布後の分散媒の乾燥性の点で好ましい。

【0033】フィラーは、特に限定されるわけではないが、上述した、有機溶媒、または、水と親水性有機溶媒との混合溶媒にフィラーが均一分散されてなるゾル状フィラーの形で、加水分解性オルガノシランの(部分)加水分解時に、その反応混合物に混合するか、あるいは、加水分解性オルガノシランの(部分)加水分解後に、生成したシリコーンレジンと混合することによって、コーティング材組成物に導入することが、該組成物の造膜性、製造工程の簡素化の点で好ましい。しかし、これに限定されない。たとえば、粉体状のフィラーを分散機でシリコーンレジン中に直接分散させることでコーティング材組成物に導入してもよい。

【0034】フィラーとしては、ガラス基材等にコーティング材組成物を塗布した際の表面の平滑性および光沢性と、塗膜の透明性を確保するとともに、過酷な摩擦条件下に置かれても、十分な耐摩耗性を発揮し、塗膜表面の傷付きや、摩耗による塗膜表面からのフィラーの欠落が発生しにくい塗膜を得るために、平均一次粒子径が通常10~30nmのものが好ましい。フィラーの平均一次粒子径が10nm未満だと、塗膜の強度や表面硬度を向上させる効果が弱く、塗膜の耐摩耗性が劣り、傷付きやすくなったり、摩耗によりフィラーが塗膜表面から欠落しやすくなったりする傾向がある。他方、30nmを超えると、基材表面の平滑性および光沢性が失われる、塗膜の完全な透明性が得られにくい(塗膜を透過する光の一部が拡散し、若干白濁する現象が起きる)等の傾向

THIS PAGE BLANK (USPTO)

があり、表面の平滑性および光沢性や、安全上、防曇性が必要とされるガラス基材等には不向きである。

【0035】また、コーティング材組成物中に分散した状態でのフィラーの平均分散粒子径は、好ましくは10～200nm、より好ましくは10～100nmである。フィラーの平均分散粒子径が10nm未満だと、塗膜の強度や表面硬度を向上させる効果が弱く、塗膜の耐摩耗性が劣り、傷付きやすくなったり、摩耗によりフィラーが塗膜表面から欠落しやすくなったりする傾向があり、200nmを超えると、基材表面の平滑性および光沢性が失われる、塗膜の完全な透明性が得られにくい

(塗膜を透過する光の一部が拡散し、若干白濁する現象が起きる)等の傾向があり、表面の平滑性および光沢性や、安全上、防曇性が必要とされるガラス基材等には不向きである。

【0036】フィラーの配合量は、特に限定はされないが、たとえば、シリコーンレジン縮合化合物換算量に対するフィラーの重量比率が、固形分基準で、 $0.1 \leq \text{フィラー} / \text{シリコーンレジン} \leq 4$ であることが好ましく、 $0.2 \leq \text{フィラー} / \text{シリコーンレジン} \leq 3$ であることがより好ましく、 $0.5 \leq \text{フィラー} / \text{シリコーンレジン} \leq 2$ であることがさらに好ましい。上記比率が0.1未満だと、フィラーの添加効果が十分に得られにくい傾向があり、また、4を超えると、クラックが発生しやすくなる等、塗膜性能が低下する傾向がある。フィラーをコーティング材組成物中に均一に分散させる方法としては、特に限定されるものではなく、たとえば、ホモジナイザー、ディスパー、ペイントシェーカー、ビーズミル等を用いた通常の各種分散方法を用いることができる。

【0037】塗布後の分散媒の乾燥温度も特に限定はされず、分散媒の種類、所望される塗膜の表面硬度、耐摩耗性等に応じて適宜設定すればよい。本発明のコーティング材組成物は、1～4官能のシリコーンレジンの中の少なくとも3官能以下のものを用いる場合は硬化触媒を含む必要はなく、また、シリコーンレジンとして4官能のもののみを用いた場合でも加熱硬化させる場合は硬化触媒を含む必要はないが、シリコーンレジン縮合反応を促進することによって塗布被膜の硬化を促進させたり常温でも硬化させたりする等の目的で必要に応じて、さらに硬化触媒を含むことができる。硬化触媒としては、特に限定はされないが、たとえば、アルキルチタン酸塩類；オクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジマレート等のカルボン酸金属塩類；ジブチルアミン-2-ヘキソエート、ジメチルアミンアセテート、エタノールアミンアセテート等のアミン塩類；酢酸テトラメチルアンモニウム等のカルボン酸第4級アンモニウム塩；テトラエチルペンタミン等のアミン類、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミン系シランカップリング

剤；p-トルエンスルホン酸、フタル酸、塩酸等の酸類；アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート等のアルミニウム化合物；酢酸リチウム、酢酸カリウム、蟻酸リチウム、蟻酸ナトリウム、リン酸カリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属塩；テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、チタニウムテトラアセチルアセトネート等のチタニウム化合物；メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルモノクロロシラン等のハロゲン化シラン類等が挙げられる。しかし、これらの他に、シリコーンレジン縮合反応の促進に有効なものであれば特に制限はない。

【0038】本発明のコーティング材組成物が硬化触媒を含む場合、その量は、固形分基準で、シリコーンレジン縮合化合物換算量に対し、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5%以下である。10重量%を超えると、コーティング材組成物の貯蔵安定性を損なう可能性がある。本発明のコーティング材組成物は、100℃以下の低温に加熱するか常温放置する(シリコーンレジンとして4官能のもののみを用いた場合は硬化触媒を用いる)ことにより、シリコーンレジン縮合の官能基同士(たとえば、X基とX基、X基とOH基、または、OH基とOH基等)が縮合反応して硬化被膜を形成する。したがって、このようなコーティング材組成物は、常温で硬化するときにも湿度の影響をほとんど受けない。また、100℃以上の加熱処理を行えば、(シリコーンレジンとして4官能のもののみを用いた場合は硬化触媒を用いなくても)縮合反応を促進して硬化被膜を形成することができる。

【0039】なお、レベリング剤、紫外線吸収剤、金属粉、ガラス粉、抗菌剤、酸化防止剤、色素、顔料、導電剤等の添加剤が、本発明の効果に悪影響を与えない範囲内でコーティング材組成物に含まれていてもよい。本発明のコーティング材組成物は、取り扱いの容易さから必要に応じて各種有機溶媒で希釈して使用できるし、また、同有機溶媒で希釈したものであってもよい。有機溶媒の種類は、シリコーンレジン縮合の各成分の官能基の種類、または、シリコーンレジン縮合の各成分の分子量の大きさ等に応じて適宜選定することができる。このような有機溶媒としては、特に限定はされないが、たとえば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体；および、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム、ジアセトンアルコール等を挙げることができ、これらからなる群より選ばれた1種もしくは

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2種以上を使用することができる。有機溶媒での希釈割合は特に制限はなく、必要に応じて希釈割合を適宜決定すれば良い。

【0040】本発明のコーティング材組成物を製造する方法は、特に限定はされず、各成分を通常の方法および装置等を用いて混合すればよい。コーティング材組成物に導入する際の各成分の形態についても、それ自身液状のものや、溶媒に溶解してなる溶液、分散媒中に分散してなる分散液等の液状、粉体等の固体状等を問わず、特に限定はされない。各成分を溶液または分散液の形で導入する場合、その溶媒または分散媒としては、たとえば、水、上述の有機溶媒、または、水と上述の有機溶媒との混合物を使用できる。また、各成分は、別個に添加してもよいし、あるいは、2成分以上を予め混合しておいてから残りの成分と混合したり、全成分を同時に混合したりしてもよく、その添加や混合の時期等についても特に限定はされない。

【0041】本発明のコーティング材組成物を塗布する方法は、特に限定されるものではなく、たとえば、刷毛塗り、スプレーコート、浸漬（ディッピング、ディップコートとも言う）、ロールコート、フローコート（基材の被塗装部位の上部から塗料を流して塗装する流し塗り塗装法）、カーテンコート、ナイフコート、スピンコート、バーコート等の通常の各種塗布方法を選択することができる。本発明のコーティング材組成物の塗膜の硬化方法については、公知の方法を用いればよく、特に限定はされない。また、硬化の際の温度も特に限定はされず、所望される硬化被膜性能や、フィラーや基材の耐熱性等に応じて常温～加熱温度の広い範囲をとることができる。

【0042】本発明のコーティング材組成物が塗布される基材（本発明の塗装品に用いられる基材でもある）としては、有機、無機を問わず、各種基材を用いることができ、特に限定はされないが、たとえば、ガラス、金属、プラスチック等が挙げられる。これらの基材は、塗装の際に塗膜を均一に形成できるようにするため、または、塗膜との密着性を向上させるために、前洗浄しておくが良い。その方法としては、特に限定はされないが、たとえば、アルカリ洗浄、ふっ化アンモニウム洗浄、プラズマ洗浄、UV洗浄等が挙げられる。

【0043】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明を詳細に説明する。実施例および比較例中、特に断らない限り、「部」はすべて「重量部」を、「％」はすべて「重量％」を表す。また、分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により、測定機種として東ソー（株）のHLC8020を用いて、標準ポリスチレンで検量線を作成し、その換算値として測定したものである。なお、本発明は、下記の実施例に限定されない。

<実施例1>テトラエトキシシラン208部にメタノール356部を加え、さらに水18部および0.01Nの塩酸18部を混合し、ディスパーを用いてよく混合することにより、コーティング溶液を得た。得られた液を60℃恒温槽中で2時間加熱して重量平均分子量を950に調整することにより、シリコーンレジン（A）を得た。

【0044】次に、このシリコーンレジン（A）にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（B）を8.47部（縮合化合物換算で固形物の重量比率A/Bが1.0）、酸化チタン水ゾル（C）（固形分21％、平均一次粒子径20nm）を光半導体／全シリコーンレジン（縮合化合物換算）の固形分基準で重量比が1.0となるように添加し、全固形分が5％になるようメタノールで希釈して基本コーティング材を得た。これに有機金属化合物（D）（（D）成分）として $Zr(C_5H_7O_2)_4$ を基本コーティング材に対し3％添加することにより、コーティング材組成物を得た。これを1時間放置した後、スピニングによりガラス基材に塗装し、300℃で焼成することにより、塗装品を作製した。

【0045】<実施例2>実施例1において、（D）成分として $Zr(C_5H_7O_2)_4$ の代わりに $Zr(OC_4H_9)_2$ （ $C_5H_7O_2$ ）₂を添加する以外は実施例1と同様の操作を行ってコーティング材組成物を得た。次いで、このコーティング材組成物を用い、実施例1と同様の方法で塗装品を作製した。

<実施例3>実施例1において、（D）成分として $Zr(C_5H_7O_2)_4$ の代わりに $Ti(C_5H_7O_2)_4$ を添加する以外は実施例1と同様の操作を行ってコーティング材組成物を得た。次いで、このコーティング材組成物を用い、実施例1と同様の方法で塗装品を作製した。

【0046】<実施例4>実施例1において、（D）成分として $Zr(C_5H_7O_2)_4$ の代わりに $(C_3H_7O)_2Ti(C_6H_9O_3)_2$ を添加する以外は実施例1と同様の操作を行ってコーティング材組成物を得た。次いで、このコーティング材組成物を用い、実施例1と同様の方法で塗装品を作製した。

<実施例5>実施例1において、（D）成分として $Zr(C_5H_7O_2)_4$ の代わりに $Al(C_5H_7O_2)_3$ を添加する以外は実施例1と同様の操作を行ってコーティング材組成物を得た。次いで、このコーティング材組成物を用い、実施例1と同様の方法で塗装品を作製した。

【0047】<実施例6>実施例1において、フィラー成分としてシリカメタノールゾル（商品名：メタノールシリカゾル、日産化学工業製、粒径10～20nm）をフィラー／全シリコーンレジン（縮合化合物換算）の固形分基準で重量比が1.5となるよう添加する以外は実施例1と同様の操作を行ってコーティング材組成物を得た。次いで、このコーティング材組成物を用い、実施例1と同様の方法で塗装品を作製した。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

＜実施例7＞実施例1において、(D)成分として $Zr(C_5H_7O_2)_4$ の代わりに $Zr(OC_4H_9)(C_5H_7O_2)(C_6H_9O_3)_2$ を添加する以外は実施例1と同様の操作を行ってコーティング材組成物を得た。次いで、このコーティング材組成物を用い、実施例1と同様の方法で塗装品を作製した。

【0048】＜実施例8＞実施例7において、(D)成分としての $Zr(OC_4H_9)(C_5H_7O_2)(C_6H_9O_3)_2$ を基本コーティング材に対し10%添加する以外は実施例7と同様の操作を行ってコーティング材組成物を得た。次いで、このコーティング材組成物を用い、実施例1と同様の方法で塗装品を作製した。

＜実施例9＞実施例8において、(B)成分であるγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを全く加えなかった以外は、実施例8と同様の操作を行ってコーティング材組成物を得た。次いで、このコーティング材組成物を用い、実施例1と同様の方法で塗装品を作製した。

【0049】＜実施例10＞(D)成分として $Zr(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)_2$ を添加する以外は実施例1と同様にして作製したコーティング材組成物を、実施例1と同様に塗装した。

＜実施例11＞(D)成分として $ZrO(C_2H_3O_2)_2$ を基本コーティング材に対し5%添加する以外は実施例1と同様にして作製したコーティング材組成物を、実施例1と同様に塗装した。

【0050】＜比較例＞実施例1において、基本コーティング材に有機金属化合物を全く添加せずに該基本コーティング材をガラス基材に塗装する以外は実施例1と同様の方法で塗装品を作製した。

〔塗膜性能の評価〕以上のようにして得られた塗装品の塗膜性能を以下の方法で評価した。

（耐水性）：塗膜を基材ごと60℃の温水（使用する水はイオン交換水）中に浸漬し、24時間後に取り出し、乾燥後1時間放置し、塗膜表面をガーゼでこすり、傷の発生および膜の剥離について目視観察し、以下の基準で評価した。

【0051】

◎：傷なく、膜の剥離もなし。

○：傷少なく、膜の剥離なし。

△：傷多く、膜の剥離若干あり。

×：膜の剥離発生。

（耐アルカリ性）：塗装品を1N-NaOH水溶液に浸漬し24時間後に取り出して、水洗、乾燥した後、ガーゼで塗膜表面をこすり、塗膜の有無および膜の剥離、傷つき性を目視で観察し、以下の基準で評価した。

【0052】

◎：膜剥離、傷等まったくなし。

○：1～2本の傷は発生するが、膜剥離はなし。

△：傷が発生し、膜剥離寸前。

×：傷が多数発生、膜剥離。

（有機物の分解性）：オレイン酸を一定量（0.2cc）塗膜面に滴下し、1時間放置後、オレイン酸を水拭きし、乾燥して試験片とした。これに紫外線（約1mW/cm²）を照射し、12時間後の塗膜表面の水に対する接触角を測定し、有機物の分解性を以下の基準で評価した。

【0053】

◎：計測不能（≒0°）

○：5°以下

△：5°超～15°以下

×：15°超

（耐摩耗性＝ハードコート性）：トラバース式摩耗試験機を用い、キャンバス布を塗装品の塗装面に接触させ、1000回往復摺動（荷重100g/cm²、ストローク100mm）させることにより、摩耗試験を行った。そして、摩耗試験後、塗膜表面の傷の発生度合いを光学顕微鏡で観察した。その判定基準は以下の通りである。

【0054】

○：傷無し。

△：傷が1cm²当たり数本発生。

×：傷が多数発生。剥離あり。

評価結果を表1に示す。

【0055】

【表1】

	耐水性	耐アルカリ性	有機物の分解性	耐摩耗性
実施例1	◎	○	◎	○
実施例2	○	○	◎	○
実施例3	○	△	○	○
実施例4	○	△	○	○
実施例5	○	△	○	○
実施例6	△	△	○	○
実施例7	◎	○	◎	○
実施例8	◎	◎	○	○
実施例9	◎	◎	○	○
実施例10	◎	○	○	○
実施例11	◎	○	○	○
比較例	×	×	○	○

【0056】表1にみるように、実施例1～9はいずれ

も、比較例1に比べ、光半導体による有機物の分解性、

THIS PAGE BLANK (USPTO)

耐磨耗性は同等以上に保たれ、かつ、耐水性および耐アルカリ性が良好であった。これに対し、有機金属化合物を添加しなかった比較例1は、有機金属化合物を添加した実施例1～9と比べて、耐水性および耐アルカリ性に乏しく、膜の剥離が発生した。

【0057】

【発明の効果】本発明のコーティング材組成物は、従来

品と同等以上の防汚性、親水性等の優れた性能を維持しつつ、耐水性および耐アルカリ性にも優れた塗布硬化被膜を形成することができる。本発明の塗装品は、上記本発明のコーティング材組成物の塗布硬化被膜からなる塗装層を備えるため、従来品と同等以上の防汚性、親水性等の優れた性能を維持しつつ、耐水性および耐アルカリ性にも優れている。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

キーワード(参考)

C 0 9 D 5/16
185/00

C 0 9 D 5/16
185/00

(72) 発明者 柴田 圭史

大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工
株式会社内

F ターム(参考) 4D075 CA34 CA38 DB01 DB13 DB31

EB42 EC01 EC10 EC23

4J038 DL021 DL031 DL051 DL071

DL091 DL121 DM022 HA026

HA166 HA216 HA446 KA04

KA08 KA12 MA10 MA14 NA04

NA05 NA06

519201 2004 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11

THIS PAGE BLANK (USPTO)